Ueber

Carbostyril.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der k. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht

von

Hermann Ostermaier,
aus München.

München 1882.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Ueber

Carbostyril.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der k. Ludwigs-Maximilians-Universität München

eingereicht

von

Hermann Ostermaier,
aus München.

München 1882.

Kgl. Hof- und Universitäts-Buchdruckerei von Dr. C. Wolf & Sohn.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

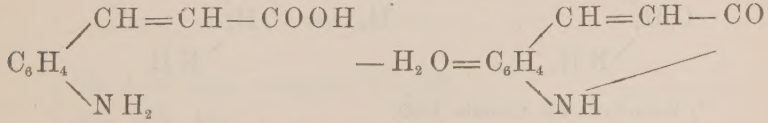
https://archive.org/details/IA41554608_0164

Vor Allem sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor A. BAEYER für das Interesse und für seine freundliche Unterstützung, die er mir während der Ausführung nachfolgender Arbeit angedeihen liess, den tiefsten Dank auszusprechen.

Chiozza hatte im Jahre 1852 durch Reduction der Orthonitrozimmtsäure einen in prachtvollen Nadeln crystallisirenden Körper, das Carbostyril, erhalten, das wegen seiner anscheinend indifferenten Eigenschaften lange Zeit ohne jegliche nähere Untersuchung geblieben ist.

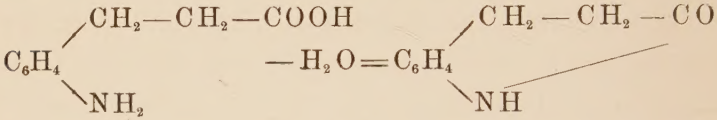
Erst A. Baeyer war es, der durch seine schöne Synthese des Chinolins im J. 1879 auf diese innerhalb 27 Jahren vollkommen in Vergessenheit gerathene Substanz von neuem aufmerksam machte und ihr hiedurch das gebührende Ansehen zu verschaffen wusste. — Hatte ein eingehenderes Studium des Carbostyrils durch den künstlichen Aufbau des Chinolins, des wegen seiner nahen Beziehungen zu den Alcaloiden in der letzten Zeit so wichtig gewordenen Körpers, schon entschiedenes Interesse gewonnen, so mag dasselbe noch erhöht werden durch die innige Verwandtschaft des Carbostyrils zur Orthonitrozimmtsäure, die bekanntlich im unmittelbaren Zusammenhang mit der Indigogruppe steht.

Das Carbostyril ist seiner Entstehung entsprechend, das innere Anhydrid der Orthoamidozimmtsäure und seine Bildung wurde bisher in folgender Formel ausgedrückt:



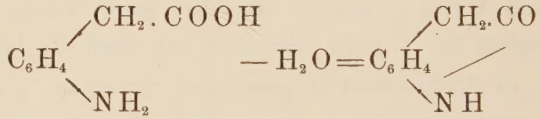
Ihm analog entsteht das Hydrocarbostyril, das zu-

erst von Buchenau und Glaser[1]) durch Reduction der Nitrophenylpropionsäure dargestellt wurde, als das innere Anhydrid der Orthoamidophenylpropionsäure:

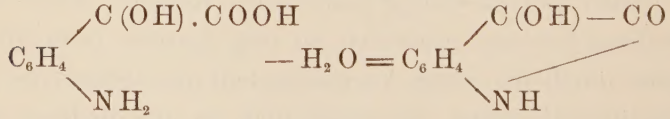


Eine Reihe solcher Condensationen zwischen einem Amido- und einem Säurerest unter Wasseraustritt sehen wir in der Gruppe des Indigo.

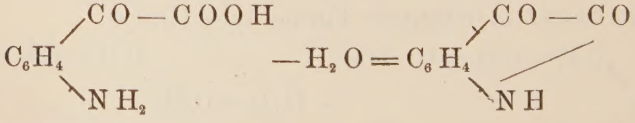
So bildet das Oxindol, das von A. Baeyer[2]) durch Nitrirung und Reducirung der Phenylessigsäure erhalten wurde, das Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure:



Aehnlich zerfällt die Hydrindinsäure, deren Natronsalz durch Reduction mit Natriumamalgam aus Isatin erhalten wird, bei ihrer Abscheidung aus den Salzen mit Säuren sofort in Dioxindol und Wasser:



Im Isatin, das synthetisch zuerst von A. Baeyer[3]) aus Amidooxindol dargestellt wurde, haben wir das Anhydrid der Isatinsäure vor uns:



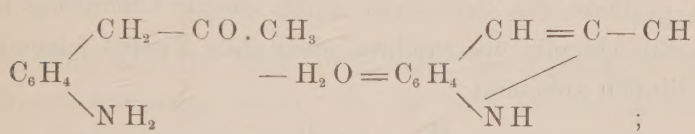
[1]) Zeitschrift für Chemie 1869.

[2]) Bericht der D. chem. Gesellschaft XI, 592.

[3]) Ibid. XI, 1228.

Bewiesen ist dies durch die Arbeiten von Claisen und Shadwell[1]), welche durch Reduction der Orthonitrobenzoylcarbonsäure Isatin erhielten. —

Eine Condensation einer Keton- mit einer Amidogruppe zeigt das Methylketol, das innere Anhydrid des Orthoamidobenzylmethylketons. Dieses ist von A. Baeyer und O. Jackson[2]) näher beschrieben und glaubt letzterer zu Folge neuer Untersuchungen[3]), dass dessen Bildung nach folgender Formel verlaufe:

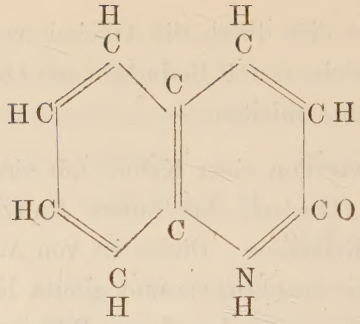


erwähnt jedoch, dass man der schwierigen Acetylirung des Methylketols wegen leicht zur Annahme kommen könne die Substanz enthalte den Stickstoff tertiär gebunden.

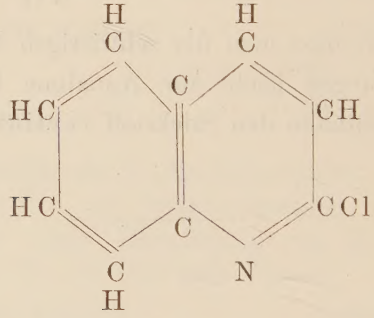
In allen angeführten Verbindungen wurde bisher die Anhydridbildung in der Weise angenommen, dass die Carboxylgruppe Hydroxyl abgibt, um mit Einem Wasserstoffatom der Amidogruppe Wasser zu bilden, während der Stickstoff sich mit Einer Bindung mit dem Kohlenstoffatom ringförmig vereinige; man hatte daher für das Carbostyril folgende Constitutionsformel aufgestellt:

---

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XII, 350.
[2]) ibid. XIII, 187.
[3]) ibid. XIV; 879.

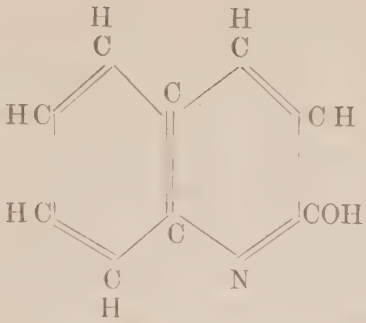


Es ist jedoch, wie im Folgenden experimentell bewiesen wird, geglückt, das Carbostyril durch direkte Chlorirung in Monochlorchinolin überzuführen, dem ohne Zweifel folgende Constitution zukommt:



Durch Erhitzen mit H_2O im geschlossenen Rohr verwandelt sich dieses glatt in Carbolstyril, wobei nach obiger Carbostyrilformel eine Atomwanderung angenommen werden müsste. Wenn nun eine derartige Annahme entschieden auffallend erscheint, so wird dieselbe gänzlich unhaltbar bei dem Vergleiche des aus Monochlorchinolin erhaltenen Aethyläthers mit dem Aethylcarbostyril. Bei Ersterem ist zweifelsohne das Chlor im Monochlorchinolin durch die $O.C_2H_5$-Gruppe ersetzt; da nun dieser Aether vollkommen mit dem Aethylcarbostyril identisch ist und dieses somit dieselbe Structur haben muss, so kann auch das Carbostyril nur als

ein Oxychinolin von folgender Constitution aufgefasst werden:



Angeführt sei hier auch, dass das Carbostyril keine Nitrosoverbindung liefert, die es, wäre es eine secundäre Base, liefern müsste; sowie dass es entschieden basische Eigenschaften besitzt, indem es sich in starken Säuren löst und mit Jodwasserstoff ein gut crystallisirendes jodwasserstoffsaures Salz bildet. —

Das Carbostyril ist somit als ein neues im Pyridinring hydroxylirtes Oxychinolin aufzufassen. Hieher gehören bekanntlich das Oxychinolin, welches Otto Fischer und Karl Bedall[1]) aus Chinolinsulfosäure durch Schmelzen mit Kali erhalten haben, sowie das von Kretschy[2]) aus der Kynurensäure erhaltene Kynuren.

[1]) Ber. d. D. ch. Gesellsch. XIV, 443.

[2]) Wiener Monatshefte, Jan. 1881.

Darstellung des Carbostyrils.

Die ersten Notizen über Reduction der Nitrozimmtsäure wurden im Jahre 1848 von E. Kopp[1]) gemacht, der durch Einwirkung von Schwefelammonium auf alkoholische Lösung der Nitrozimmtsäure neben einem gelben Harz eine in farblosen Warzen crystallisirende organische Base erhielt.

Bei längerem Erwärmen von Nitrozimmtsäure mit wässerigem Schwefelammonium beobachtete Chiozza[2]) eine reichliche Schwefelausscheidung und erhielt aus der angesäuerten Flüssigkeit seidenartige Krystalle von der Zusammensetzung $C_9 H_7 NO_2$; dieselben lösen sich nach dessen Angabe leicht in heissem Wasser, sowie in Alkohol und Aether, in Salzsäure leichter als in reinem Wasser, sind dagegen unlöslich in Ammoniak. Erhitzt schmelzen sie zu einem gelblichen Oel, das beim Erkalten zu einer strahlig crystallisirenden Masse erstarrt; länger erhitzt sublimiren sie ohne Zersetzung; beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure werden sie nicht verändert, dagegen durch Ammoniak wieder crystallinisch ausgefällt. Chiozza fasste diese Substanz als das Nitril einer Carbanilsäure ähnlichen Säure, welche an der Stelle des Anilins eine von ihm Styrilin genannte Base enthält, auf und gab ihr den Namen Carbostyril.

F. Beilstein[3]) veröffentlichte später Versuche von Kühner, wonach derselbe beim Zersetzen des Zinndoppelsalzes der Amidozimmtsäure durch Alkalien ein gelbes Harz erhielt, aus dem das von Chiozza beschriebene Carbostyril sublimirte.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. LXIV, 373.
[2]) „ „ „ LXXX, 117.
[3]) Zeitschrift f. Chemie 1865, 1.

Anfang des Jahres 1880 theilen A. Baeyer und O. Jackson[1]) mit, dass die durch Reduction mit Zinn und Salzsäure aus der Orthonitrozimmtsäure erhaltene Säure nicht spontan in ein inneres Anhydrid das Carbostyril übergehe, sondern dass hiebei grosse Neigung zum Verharzen, sowie Zersetzung eintrete; dass jedoch ähnlich dem glatten Uebergang der Acetylcumarsäure in Cumarin, Acetylorthoamidozimmtsäure leicht Carbostyril liefere.

Tiemann und Oppermann[2]) erwähnen einige Monate später die Entstehung des Carbostyrils beim Erhitzen von orthonitrozimmtsauren Baryum mit Baryumhydrat und Ferrohydrat.

Glatt verläuft nach ihnen die Bildung desselben, wenn das salzsaure Salz der Orthoamidozimmtsäure mit wenig überschüssiger Salzsäure am Rückflusskühler längere Zeit gekocht wird.

Da somit bei der Reduction der freien Nitrosäure stets durch die Bildung bedeutender Mengen harziger Substanzen die Ausbeute beeinträchtigt und die Reinigung erschwert wird, so war man darauf angewiesen, zur Darstellung grösserer Mengen von Carbostyril ein anderes Verfahren aufzusuchen. Am besten eignet sich hiezu die von Morgan[3]) angegebene Methode der Reduction des Orthonitrozimmtsäureäthers mit Schwefelammonium. Verwendet man alkoholisches Schwefelammonium, so verläuft die Reduction ohne die geringste Harzbildung; indessen entsteht hiebei neben Carbostyril stets in grösserer oder geringerer ein dem Carbostyril ähnlicher Körper, das Oxycarbostyril, der bei Reduction mit wässerigem Schwefelammonium nur spurenweise auftritt,

[1]) Ber. d. D. chem. Gesellsch. XIII, 115.
[2]) „ „ „ „ „ „ 2056.
[3]) Chem. News, 36, 269.

ohne dass es gelungen ist durch Variiren der Concentration oder der Quantität des Reductionsmittels, oder der Dauer der Einwirkung seine Entstehungsbedingungen zu präcisiren; die einmal gebildete Substanz wird durch Schwefelammonium nicht weiter angegriffen. Zur Gewinnung beider Substanzen verfährt man in folgender Weise:

Orthonitrozimmtsäureäther wird in Portionen von 30—40 gr. mit einem Ueberschuss von höchst concentrirten, alkoholischen Schwefelammonium einige Stunden in starkwandigen Flaschen im Wasserbade erwärmt. Nach vollendeter Reduction scheidet sich aus der erkalteten Flüssigkeit ein Theil des Oxycarbostyrils als Ammoniaksalz in glänzenden Blättchen aus und kann durch Abfiltriren und Zersetzen mit Säuren direkt rein erhalten werden. Die alkoholische durch ausgeschiedenen Schwefel stark braun gefärbte Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand mit sehr verdünnter, heisser Natronlauge extrahirt. Kohlensäure fällt aus der alkalischen Lösung reines Carbostyril in feinen, weissen, verfilzten Nadeln, während sich Oxycarbostyril erst auf Zusatz von Schwefelsäure ausscheidet und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt wird.

Carbostyril.

Die vorliegenden Angaben über das Carbostyril können durchweg bestätigt werden. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung wurde bei 198—199° gefunden, während Tiemann und Oppermann denselben bei 196° angeben. Der schwach saure Charakter des Carbostyrils zeigt sich in der Fähigkeit mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden Salze zu geben, die indessen schon durch Kohlensäure

vollständig zersetzt werden, ein Verhalten, das sich zur Reinigung des Carbostyrils sehr eignet. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich, werden aber durch überschüssiges Alkali in silberglänzenden Blättchen ausgefällt. Das Barytsalz fällt auf Zusatz von Barytwasser zu einer heissen wässerigen Lösung von Carbostyril in glänzenden schwerlöslichen Blättchen. Es besitzt die Zusammensetzung $(C_9H_6NO)_2Ba$. Zu den Schwermetallen zeigt das Carbostyril keine Verwandtschaft. Bei Einwirkung von Jodäthyl auf das Kalisalz des Cabostyrils bildet sich ein Aethyläther, in welchem der innige Zusammenhang zwischen dem Carbostyril und dem Chinolin deutlich hervortritt.

Aethylcarbostyril
(aus Carbostyril).

Zur Darstellung dieser Verbindung werden gleiche Molekülе Carbostyril und Jodaethyl in Alkohol gelöst und am Rückflusskühler unter allmählichem Zusatz der berechneten Menge Aetzkali in concentrirter wässeriger Lösung einige Zeit erwärmt. Nach dem Abdestilliren der Hauptmenge des Alkohols übersättigt man mit Natronlauge und destillirt mit Wasserdampf, womit der gebildete Aether als farbloses Oel übergeht. Neben Aethylcarbostyril bildet sich hierbei stets eine gewisse Menge eines mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen basischen Oels von sehr hohen Siedepunkt. Das so dargestellte Aethylcarbostyril bildet ein farbloses Oel von durchdringenden süsslichen und zugleich an Chinolin erinnernden Geruch. Mit Wasserdämpfen ist es leicht und ohne Zersetzung flüchtig, für sich erhitzt siedet es bei circa 250° unter geringer Zersetzung. In einer Kältemischung erstarrt es bei sehr niedriger Temperatur crystallinisch und wird schon

unter O° wieder flüssig. Es besitzt die Zusammensetzung: $C_9 H_6 NO. C_2 H_5$. Analyse: $S = 0{,}2133$; $CO_2 = 0{,}5960$; $H_2O = 0{,}1224$;

Gefunden	Berechnet
C 76,21	76,30 p. Ct.
H 6,38	6,36 „

Das Aethylcarbostyril ist eine starke tertiäre Base und löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und in Essigsäure, mit denen es zerfliessliche Salze bildet. Mit Platinchlorid erhält man aus der salzsauren Lösung ein leicht lösliches, gut crystallisirendes Platindoppelsalz; gelbes Blutlaugensalz erzeugt in sauren Lösungen der Base einen schwerlöslichen krystallinischen Niederschlag von ferrocyanwasserstoffsauren Aethylcarbostyril. Hervorzuheben ist die leichte Verseifbarkeit des Aethers beim Behandeln mit Mineralsäuren, während er Alkalien gegenüber äusserst beständig ist; schon beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird der Aether langsam in Carbostyril zurückverwandelt.

Oxycarbostyril.

Das bei der Reduction des Orthonitrozimmtsäureäthers neben Carbostyril auftretende Oxycarbostyril (s. oben) zeigt in seinem physikalischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit Carbostyril. Es besitzt nahezu denselben Schmelzpunkt 190,5° und sublimirt beim Erhitzen wie Carbostyril in feinen Nadeln. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln löst es sich etwas schwerer als Carbostyril. In kaltem Wasser ist es nahezu unlöslich, schwer löslich in heissem, aus dem es in perlmutterglänzenden farblosen Blättchen crystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $C_9 H_7 NO_2$. Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

S = 0,2813

CO_2 = 0,6935; H_2O = 0,1100

Gefunden	Berechnet
C 67,24	67,08 p. Ct.
H 4,34	4,35 „

Stickstoffbestimmung: S = 0,2878 gaben 23,5^{cc} N bei 22° und 718^{mm} Ba.

Gefunden	Berechnet
N 8,72	8,69 p. Ct.

Das Oxycarbostyril bildet daher den Uebergang von Carbostyril C_9H_7NO zur Orthonitrozimmtsäure $C_9H_7NO_4$, mit welcher es noch die Eigenschaft theilt, sich am Licht oberflächlich intensiv roth zu färben.

Es ist eine starke einbasische Säure, welche kohlensaure Salze zersetzt. Das Kalium- und Natriumsalz sind in Wasser leicht löslich und werden wie die entsprechenden Verbindungen des Carbostyrils durch Alkalien in glänzenden Blättchen gefällt. Das Barytsalz ist in Wasser schwer löslich und crystallisirt daraus in haarförmigen, verfilzten, weissen Nadeln von der Zusammensetzung: $(C_9H_6NO_2)_2Ba$.

S bei 120° getr. = 0,2397; SO_4Ba = 0,1202

Gefunden	Berechnet
Ba 29,5	29,9 p. Ct.

Die Verbindungen der Schwermetalle mit Oxycarbostyril bilden unlösliche Niederschläge. Das Eisenoxyd- und das Oxydulsalz zeichnen sich durch eine intensive violette, respective ziegelrothe Färbung aus und gestatten schon minimale Spuren der Verbindung sicher nachzuweisen. Charakteristisch für das Oxycarbostyril ist ferner die intensive Rothfärbung, welche beim Erwärmen einer wässerigen Lösung mit einigen Tropfen Salpetersäure eintritt. Concentrirte Salpetersäure erzeugt gefärbte Nitroderivate. Bei

Einwirkung von Bromdämpfen wurde die Bildung gut crystallisirender Bromderivate beobachtet.

Bei raschem Erhitzen ist ein deutlicher Geruch nach Indol bemerkbar, welcher besonders stark beim Erhitzen mit Barythydrat hervortritt.

Saure Reductionsmittel, wie Salzsäure und Zinkstaub, Zinn und Eisessig verwandeln das Oxycarbostyril glatt und quantitativ in Carbostyril.

Natriumamalgam bewirkt in alkalischer Lösung die Bildung eines hochschmelzenden, neutralen Condensationsproduktes.

Aethyloxycarbostyril.

Trotz des ausgesprochenen Säurecharakters des Oxycarbostyrils findet die Bildung eines Aethyläthers desselben beim Behandeln mit Alkohol und gasförmiger Salzsäure nicht statt. Dagegen erhält man die gesuchte Verbindung leicht, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf das Kaliumsalz des Oxycarbostyrils. Man verfährt wie bei der Darstellung des Aethylcarbostyrils. Nach dem Verjagen des Alkohols wird das entstandene Aethyloxycarbostyril mit verdünnter Natronlauge gewaschen und aus der Mischung von Aether und Ligroin umcrystallisirt; man erhält es so in prachtvollen mehrere Centimeter langen, dicken Prismen, welche bei 73° schmelzen und bei höherem Erhitzen fast unzersetzt destilliren, mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. Es löst sich leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, ist dagegen in Wasser unlöslich. Bei der Analyse der 36 St. im Vacuum getrockneten Substanz wurden folgende Zahlen erhalten:

$$S = 0{,}2607$$

$$CO_2 = 0{,}6693;\ H_2O = 0{,}1386$$

Gefunden	Berechnet für $C_9H_6(C_2H_5)NO_2$
C 70,02	69,84 p. Ct.
H 5,91	5,82 —

Wie das Aethylcarbostyril ist auch das Aethyloxycarbostyril eine starke Base, die sich zum Theil schon in kohlensäurehaltigem Wasser löst. Beim Einleiten von Salzsäuregas in eine entwässerte ätherische Lösung erhält man ein salzsaures Salz der Base als weissen, crystallinischen, äusserst hygroscopischen Niederschlag, welcher in Folge seiner ausserordentlichen Zerfliesslichkeit nur annähernd stimmende Zahlen gab.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2HCl$
Cl 14,65	15,74 p. Ct.

Dagegen erhält man auf Zusatz von Platinchlorid zu einer salzsauren Lösung des Aethyloxycarbostyrils ein gut crystallisirendes Platindoppelsalz, welches nach vorherigem Trocknen bei 100° bei der Analyse gut stimmende Zahl gab:

$S = 0{,}3743$; $Pt = 0{,}0937$

Gefunden	Berechnet für $(C_{11}H_{11}NO_2HCl)_2PtCl_4$
Pt 25,04	25,03 p. Ct.

Bei der Einwirkung saurer Reductionsmittel wie Zinn und Eisessig auf Aethyloxycarbostyril bildet sich direkt Carbostyril, ohne dass je das Auftreten von Aethylcarbostyril beobachtet werden konnte.

Oxydation des Oxycarbostyrils und des Carbostyrils.

Von sauren Oxydationsmitteln, wie Chromsäure in wässe-

riger oder essigsaurer Lösung, chromsauren Kali und Eisessig, verdünnter Salpetersäure wird das Oxycarbostyril beim Kochen verhältnissmässig schnell unter Kohlensäureentwicklung angegriffen. Indessen verläuft die Reaction niemals glatt und die entstehenden Producte sind zu genauerer Untersuchung wenig einladend. Bemerkenswerth ist hierbei die Bildung einer geringen Menge von Carbostyril, welches sich durch Extrahiren der harzigen Oxydationsproducte mit heissem Wasser leicht isoliren lässt. Glatter verläuft die Reaction in alkalischer Lösung bei Anwendung von übermangansauren Kali, von dem Oxycarbostyril schon in sehr verdünnter Lösung und in der Kälte rasch angegriffen wird. Nach vollendeter Oxydation lässt sich in der von Mangansuperoxyd abfiltrirten und angesäuerten Flüssigkeit durch Aether in reichlicher Menge eine Säure extrahiren, welche in heissem Wasser leicht löslich ist und daraus in weissen Nadeln crystallisirt erhalten wird. Sie besitzt alle Eigenschaften der Orthonitrobenzoesäure, schmilzt bei 147 bis 148° (Widmann Ann. 193, 221, 147°), bildet ein äusserst leicht lösliches Barytsalz und schmeckt intensiv süss. Zur Analyse wurde die Säure aus Chloroform umcrystallisirt und ergab bei der Verbrennung die auf die Formel $C_7H_5NO_4$ stimmende Zahlen:

$$S = 0{,}3021;$$
$$CO_2 = 0{,}5654;\ H_2O = 0{,}0935;$$

Gefunden	Berechnet
C 50,34	50,30 p. Ct.
H 3,05	3,00 —

In ganz anderer Weise verläuft die Oxydation des Carbostyrils in alkalischer Lösung mittelst übermangansaurem Kali. Man oxydirt in der Kälte und in verdünnter (1—1½ p. Ct.) Lösung mit circa der dreifachen Menge Per

manganat. Nach Entfernung des abgeschiedenen Mangansuperoxyd wird die alkalische Oxydationsflüssigkeit zweckmässig durch Eindampfen auf dem Wasserbade concentrirt und hierauf in der Kälte mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Es scheiden sich sofort in reichlicher Menge weisse Nadeln einer neuen Säure, der Carbostyrilsäure, aus, welche durch rasches Abfiltriren von der rothgefärbten Mutterlauge getrennt werden. Nach einigem Stehen scheiden sich aus derselben schöne braunrothe Nadeln ab, die sich in der Kälte in Natronlauge mit tief violetter, beim Erwärmen in hellgelb umschlagender Farbe lösen und in Schwefelsäure gelöst mit Benzol die Indophoninreaction geben. Die Substanz verhält sich in jeder Hinsicht wie Isatin und lieferte auch bei der Verbrennung hiemit übereinstimmende Zahlen:

Analyse: S = 0,2518

CO_2 = 0,6061; H_2O = 0,0768

Gefunden	Berechnet für $C_8H_5NO_2$
C 65,64	65,31 p. Ct.
H 3,38	3,49 „

Erwähnt sei hier, dass beim Hydrocarbostyril die Oxydation in derselben Weise wie beim Carbostyril verläuft und die Bildung derselben Oxydationsproducte, des Isatins und der Carbostyrilsäure, constatirt wurde.

Carbostyrilsäure.

Die auf oben angeführte Weise durch Oxydation des Carbostyrils erhaltene Säure, die Carbostyrilsäure, bildet weisse Nadeln, die zur Reinigung am besten aus heissem Wasser umcrystallisirt werden; beim Erkalten der Lösung

scheiden sich glänzende Blättchen aus, die Crystallwasser enthalten und den Schmelzpunkt bei 204° unter starker Gasentwicklung haben. Die Carbostyrilsäure hat die Zusammensetzung $C_9H_7NO_3$ und ist eine starke zweibasische Säure, die mit Alkalien leicht lösliche Salze bildet, aus denen sie mit verdünnten Säuren wieder ausgeschieden wird. Aus der Lösung der freien Säure fällen alkalische Erden ziemlich schwer lösliche Salze, von denen das Barytsalz die Zusammensetzung $(C_9H_6NO_3)_2Ba$ zeigte.

Bei der Verbrennung lieferte die bei 100° getr. Carbostyrilsäure folgende Zahlen:

$S = 0{,}1603$

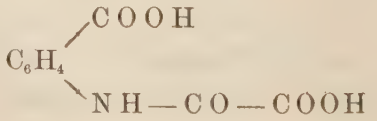
$CO_2 = 0{,}3039$; $H_2O = 0{,}0514$;

Gefunden	Berechnet für $C_9H_7NO_3$
C 51,70	51,67 p. Ct.
H 3,56	3,35 „

Erhitzt man die Säure für sich oder besser mit Wasser im geschlossenen Rohr, so gibt sie allmählig je nach der Höhe der Temperatur Kohlenoxyd und Kohlensäure ab, wobei die Entstehung einer Reihe von neuen Säuren beobachtet wurde.

Mit Natriumamalgam in alkalischer Lösung geht die Carbostyrilsäure glatt in Anthranilsäure über; dieselbe zeigte den Schmelzpunks scharf bei 144° und wurde mit salpetrigsauren Natron in Salicylsäure übergeführt.

Die Constitution der Carbostyrilsäure mag vielleicht in folgender Formel ihren Ausdruck finden:



woraus sich die starke Entwicklung von Kohlenoxyd und Kohlensäure erklären liesse.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Oxycarbostyril und Carbostyril.

Erwärmt man eine Gemenge von Oxycarbostyril mit Phosphorpentachlorid auf 120°, so entsteht unter Salzsäureentwicklung eine zähe, braune Masse; bringt man diese auf Eis, macht dann alkalisch und destillirt im Dampfstrom, so geht eine geringe Menge eines Oeles über, während das übrige als eine harzartige Masse zurückbleibt. Aus dem dicken Oel schieden sich bei monatelangem Stehen Krystalle aus, die sich durch ihren Schmelzpunkt als Monochlorchinolin erwiesen. —

Ganz anders und ohne Bildung von Harz verläuft die Chlorirung des Carbostyrils.

Man verfährt hierzu am besten wie folgt:

Carbostyril wird mit etwas mehr als der berechneten Menge von Phosphorpentachlorid zusammengerieben und das innige Gemisch mit Phosphoroxychlorid in der Art versetzt, dass sich ein dicker Brei bildet. Hierauf erwärmt man im Oelbade 5—6 Stunden bei einer Temperatur von 130°. Die dickflüssig gewordene Masse erstarrt beim Erkalten vollständig, man bringt sie auf Eis, versetzt nach der Zersetzung der Phosphorverbindungen, mit überschüssiger Natronlauge und destillirt im Dampfstrom ab. Es geht eine reichliche Menge eines schwach gelblich gefärbten Oeles über, das nach einigem Stehen in der Kälte zu rein weissen Nadeln erstarrt. Dieselben wurden aus Alkohol umcrystallisirt und erwiesen sich bei der Analyse als reines Monochlorchinolin.

Elementar-Analyse. $S = 0{,}1445$;

$CO_2 = 0{,}3575$; $H_2O = 0{,}0573$.

Stickstoffbestimmung: S = 0,1870 ergaben
14,5^{cc} N bei 10^0 und 711.8^{mm}

Chlorbestimmung: S = 0,2080; ClAg = 0,1864.

Gefunden	Berechnet f. $C_9 H_6 Cl N$
C 66,3	66,1 p. Ct.
H 4,1	3,7 „
N 8,7	8,5 „
Cl 22,2	22,7 „

Das Monochlorchinolin hat den Schmelzpunkt 37—38^0 und siedet bei 266—67^0 (uncorrigirt und Thermometer bis 50^0 im Dampf) ohne Zersetzung und ist mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Es hat einen nicht unangenehmen, jedoch intensiven Geruch, der annähernd an Chinolin erinnert. In kalten Wasser ist es unlöslich und crystallisirt daraus beim ruhigen Stehen in herrlichen langen Nadeln. In Alkohol, Aether und den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln ist es mit grösster Leichtigkeit löslich.

Das Monochlorchinolin besitzt schwach basischen Charakter; unlöslich in Alkalien löst es sich in starken Säuren, aus denen es beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt wird.

In der salzsauren Lösung entsteht auf Zusatz von Platinchlorid ein schön crystallisirendes Platindoppelsalz von der Formel: $(C_9 H_6 N Cl + H Cl)_2 Pt Cl_4 + 2 H_2 0$.

S bei 100^0 getr. = 0,1826; Pt = 0,0481.

Pt. berechnet: 26,36 p. Ct.; Gef. 26,34 p. Ct.

S im Exsicc. getr. = 0,192; $H_2 O$ Ver. = 0,0094

$H_2 O$ berechnet: 4,66 p. Ct.; gef. 4,84 p. Ct.

Das Platindoppelsalz wird durch Wasser zersetzt und ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

Carbostyril aus Monochlorchinolin.

Wird Monochlorchinolin mit Wasser bei 120° einige Stunden erhitzt, so geht es ganz glatt in Carbostyril über, womit auch die bei der Analyse erhaltenen Zahlen übereinstimmten.

Analyse: S = 0,1520;

CO_2 = 0,4136; H_2O = 0,0703

Gefunden	Berechnet für C_9H_7NO
C 74,21	74,48 p. Ct.
H 5,13	4,83 „

Reduction des Monochlorchinolins.

Wird Monochlorchinolin nach der von A. Baeyer beim Dichlorchinolin angegebenen Methode, mit in Eisessig gelöstem Jodwasserstoff bei 260° reducirt, so erhält man auch hier bei der Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel, das sich durch Geruch und seine übrigen Eigenschaften leicht als Chinolin erkennen liess.

Das Platindoppelsalz zeigte bei der Analyse die Formel $(C_9H_7N\,HCl)_2\,PtCl_4 + H_2O$.

S (im Exsicc. getr. = 0,0079 H_2O und
= 0,0737 Pt

H_2O berechnet:	2,61;	gef.	3,04	p. Ct.
Pt „	28,63;	„	28,55	„

Wird Monochlorchinolin mit überschüssigem Zinn- und Salzsäure einige Stunden am Wasserbade gekocht, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung ein prächtig crystallisirendes Zinndoppelsalz aus; zersetzt man dasselbe mit Natronlauge und destillirt im Dampfstrom ab, so geht ein farbloses

Oel über, das man wegen seiner Löslichkeit in Wasser am besten mit Aether ausschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein leicht flüssiges Oel, das nur einen schwachen Geruch nach Chinolin besitzt.

Dasselbe löst sich leicht in verdünnten Säuren und wird durch Alkalien wieder ausgefällt.

Das Oel erwies sich in allen seinen Reactionen als Tetrahydrochinolin; sein Siedepunkt lag bei 240- 41°, mit chroms. Kali und Schwefelsäure gab es den deutlichen Geruch nach Chinolin, mit salpetrigsauren Natron die Nitrosoverbindung und mit Eisenchlorid die dunkle Färbung.

Das in schönen Nadeln crystallisirende Platindoppelsalz enthält kein Krystallwasser und besitzt folgende Zusammensetzung: $(C_9 H_{11} NClH)_2 + Pt Cl_4$.

S bei 100° getr. = 0,2221; Pt = 0,0643

Gefunden	Berechnet
Pt 28,95	29,05

Wird in die ätherische Lösung des Tetrahydrochinolins Salzsäuregas eingeleitet, so scheidet sich sofort das salzsaure Tetrahydrochinolin crystallinisch aus; dasselbe wurde zur Reinigung aus Alkohol umcrystallisirt und zeigte dann den scharfen Schmelzpunkt von 180—81°.

Aethylcarbostyril

(aus Monochlorchinolin).

Versetzt man Monochlorchinolin mit alkoholischem Kali und erwärmt auf dem Wasserbade, so beginnt bald eine reichliche Ausscheidung von Chlorkalium und die Reaction zeigt sich nach kurzer Zeit beendigt.

Man destillirt den grössten Theil des Alkohols ab, versetzt mit Wasser und destillirt im Dampfstrom. Das übergegangene farblose Oel zeigte sich in allen Theilen vollständig identisch mit dem aus Carbostyril erhaltenen Aethyläther.

Das Oel hat denselben Geruch, denselben Siedepunkt von 255—256°, sowie dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien.

Das dargestellte Platinsalz lieferte folgende Zahlen:

Pt. gef. = 25,7; Berechn. 25,7 p. Ct.

Das Methyl-Carbostyril, analog dargestellt, ist ein farbloses Oel mit Orangenblüthen ähnlichem Geruch; es siedet bei 246—247° unzersetzt. Sein Platinsalz crystallisirt in schönen Blättchen.

Phenylcarbostyril.

Zur Darstellung des Phenylcarbostyrils kocht man Phenolnatrium mit Monochlorchinolin im überschüssigen Phenol. Nach beendigter Reaction giesst man in Wasser, versetzt mit Natronlauge, filtrirt die crystallinische Masse ab und reinigt sie durch Krystallisation aus einer Mischung von Chloroform und Alkohol. Man erhält so glänzende Blättchen mit dem Schmelzpunkt 68—69° von der Zusammensetzung:

$$C_9 H_6 NO C_6 H_5.$$

Analyse: S = 0,2015

$CO_2 = 0,6009$; $H_2O = 0,0971$.

Gefunden	Berechnet
C 81,30	81,44 p. Ct.
H 5,35	4,98 „

Das Phenylcarbostyril sublimirt unzersetzt und ist löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Mit Salzsäure auf 120° erhitzt wird es nicht zersetzt.

Aethyldihydrocarbostyril.

Gibt man zur alkoholischen Lösung des Aethylcarbostyrils

Natriumamalgam, so beginnt bald reichliche Auscheidung eines weissen Körpers, die jedoch aufhört, sobald die Lösung zu stark alkalisch geworden. Das entstandene Aethyldihydrocarbostyril wird nach dem Abfiltriren aus einer heissen Mischung von Chloroform und Alkohol umcrystallisirt und man erhält dann prächtig silberglänzende Blättchen. Dieselben haben den Schmelzpunkt 199°, lösen sich in kalten Säuren und werden durch Alkalien wieder gefällt. Bei der Analyse wurden die für die Formel $C_9 H_8 NO. C_2 H_5$ stimmenden Zahlen erhalten.

$S = 0{,}1604$; $CO_2 = 0{,}4445$; $H_2O = 0{,}1075$;

Stickstoffbestimmung gab für 0,1812 Subst. 13cc. N bei der $t = 10°$ und $Ba = 719$ mm.

Gefunden	Berechnet
C 75,58	75,43 p. Ct.
H 7,44	7,45 „
N 8,11	8,00 „

Das Dihydroäthylcarbostyril ist in Alkohol fast unlöslich, leicht löslich dagegen in Chloroform und den übrigen Lösungsmitteln. Mit Platinchlorid gibt es ein gut crystallisirendes Platindoppelsalz.